

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002P0398

【提出日】 平成14年10月 2日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明の名称】 コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 佐藤 勲

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 稲岡 享

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 鈴木 清一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 板垣 隼

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町 1 4 番 1 号 株式会社日本触媒内

【氏名】 恩田 義幸

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 デンドリマー化合物（I）からなるコア領域と、前記デンドリマー化合物（I）にアミン化合物（A）を反応させることにより形成されたシェル領域とを有することを特徴とする、コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物。

【請求項 2】 前記デンドリマー化合物（I）が、活性水素を有するデンドリマー化合物（i）に、該デンドリマー化合物（i）の活性水素と反応し得る官能基と別途アミン化合物（A）と反応し得る官能基とを有するアミン反応用末端官能基変性剤（B）を反応させて、該デンドリマー化合物（i）の活性水素の一部および／または全部を変性した化合物である、請求項 1 記載の化合物。

【請求項 3】 前記アミン化合物（A）が、アルキレンイミン、またはポリアルキレンイミンである請求項 1 または 2 に記載の化合物。

【請求項 4】 前記アミン反応用末端官能基変性剤（B）が、エピクロロヒドリン、アリルグリシジルエーテル、イソシアン酸 2 - クロロエチル、無水酢酸、または水素化ナトリウムと塩化アリルあるいはクロル酢酸との併用のうちいずれかであることを特徴とする、請求項 2 または請求項 3 記載の化合物。

【請求項 5】 非水滴定により測定されるアミン価 AV_n （単位： mmol/g-solid 、固形分 1 g あたりのアミノ基ミリモル量）と、コロイド滴定から測定されるアミン価 AV_c との比 AV_n/AV_c が 0.8～1.0 であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 6】 前記デンドリマー化合物が、少なくとも 1 以上の分岐点を含む中心分岐部、および最端分岐点に結合しかつ最端分岐点から分子末端へと放射状に伸びる直鎖状のアーム部分とからなり、1 分子あたりアームが少なくとも 3 本以上あるデンドリマー構造、もしくはそれらの架橋構造からなることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 7】 前記デンドリマー化合物が、1 分子内に少なくとも 1 以上の活性水素を持つ化合物からなる出発物質、1 つの活性水素との反応により新たに

2以上の活性水素を持つ分子形態に変性し得る分岐剤（C）、および活性水素への連続付加反応により末端に1以上の活性水素を残しつつ分子鎖を成長させ得る伸長化剤（D）を順次または同時に添加して反応させることにより得られることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の化合物。

【請求項8】 前記分岐剤（C）がグリシドールであることを特徴とする請求項7記載の化合物。

【請求項9】 鎖伸長化剤（D）が、アルキレンオキシドであることを特徴とする請求項7または請求項8記載の化合物。

【請求項10】 デンドリマー化合物（I）を用いてコア領域を形成し、アミン化合物（A）を前記デンドリマー化合物（I）に反応させることによりシェル領域を形成することを特徴とする、コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物の製造方法。

【請求項11】 前記デンドリマー化合物（I）が、活性水素を有するデンドリマー化合物（i）に、該デンドリマー化合物（i）の活性水素と反応し得る官能基と別途アミン化合物（A）と反応し得る官能基とを有するアミン反应用末端官能基変性剤（B）を反応させて、該デンドリマー化合物（i）の活性水素の一部および／または全部を変性した化合物である、請求項10記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の技術分野】

本発明は、アミンを主成分としないコア領域とアミンを主成分とするシェル領域とからなるコア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物に関する。本発明による化合物は、分子骨格中に組込まれるアミノ基をポリマー分子内部に埋没させることなく、できるだけ分子表面に露出させることにより、アミノ基が有効に利用され、製紙分野における濾水性向上剤、あるいは排水処理分野における汚泥凝集剤等のアニオン成分凝集剤としての適用に特に適したものとなる。

【0002】

【従来の技術】

製紙や排水処理等の溶液またはスラリー液中からアニオン成分を凝集分離する

産業分野において、4級アンモニウム含有ポリマー化合物やポリアミン化合物といったカチオン性ポリマーは添加剤として有用である。一般に、ポリマーのアミン密度が高い方が、あるいは分子量が高い方が、アニオン凝集性能、および凝集体からの脱水性能に優れる。

【0003】

ポリアルキレンイミンは代表的なカチオン性ポリマーとして、多くの産業分野で利用されている。中でも、ポリエチレンイミンは23.3 mmol/gとカチオン性ポリマーの中でもアミン密度が極めて高い。取扱い面においても比較的有害性が低く、また水を始めとする各種極性溶媒への溶解性も高いので、各種凝集剤として非常に有用である。直鎖状のポリエチレンイミンはポリオキサゾリンの加水分解により学術的レベルでは調製可能だが、工業的に製造されるポリエチレンイミンはその製法上高度に分岐した構造からなる。分子量により異なるが、例えば分子量が数百～数万オーダーの低／中分子量のポリエチレンイミンにおいては、1級／2級／3級アミン比はおよそ36／36／28の比である。3級アミンの存在割合から、その分子構造は高度に枝分かれしていることが伺える。この構造的因子により、分子骨格中に組込まれるうち分子の中心付近に位置する一部のアミノ基については、周囲の別分子との接触が困難な位置関係にあると考えられる。実際にポリエチレンイミン中のアミン量を一般的な非水滴定により分析しても、理論値に対しおよそ80～95%相当分のアミノ基しか定量されない。このため、実際の製紙工程においては実質必要とされるアミン当量分以上に相当するポリエチレンイミンを添加しているのが現状である。

【0004】

これに対し、アミノ基がより有効に周囲の別分子と接触しやすくなるようなポリマー分子設計が提案されている。シャルフらは、ジエチレントリアミンとアジピン酸とを縮合反応させたポリアミドアミンにエチレンイミンをグラフトし、これに両末端をエピクロルヒドリンで変成したポリエチレングリコールで架橋した後、さらにギ酸で中和するポリアミン化合物の製法を報告している（例えば、特許文献1参照）。この方法で調製されるポリアミン化合物は、ポリエチレンイミンホモポリマーに比べてポリエチレンイミン鎖がより分散された構造からなり、

アミンが有効に利用されやすい分子形態をとる。これは特に製紙工程における濾水性向上剤、または歩留まり性向上剤として、その有用性が確認されている。

【0005】

しかしながら、アミノ基を有効に機能させる分子モデルの設計については、まだ工夫の余地があると考えられる。

【0006】

一方、製紙、紙加工、電子／光材料、バイオ・医薬等の各種産業分野で有利に利用されうるポリマー化合物として、規則的な多重分岐構造からなるデンドリマー化合物や、分子内部／外部で主成分の異なる二元構造からなるコア／シェル型化合物など、既存の直鎖状分子とは異なるいくつかの分子形態が提案されている。

【0007】

デンドリマー化合物の報告例として、Denkwaterらはポリリシンデンドリマーの合成を報告している（例えば、特許文献2参照）。Tomaliaらはジアミン化合物とカルボン酸エステルとの反応を繰り返したポリアミドアミンデンドリマー（例えば、特許文献3参照）、直鎖状ポリアミンをアミドアミン変性した円筒形状デンドリマー（例えば、特許文献4参照）等、数多くのデンドリマー化合物を報告している。ダローらは、アルコキシ化ポリエチレンイミンにエチレンオキシドを付加したデンドリマー型ポリマー電解質を報告している（例えば、特許文献5参照）。また、アレンらはジアミン化合物へのアクリロニトリル／水素順次付加による分岐化後にプロピレンイミンをグラフトした製紙用デンドリマー型ポリマー（例えば、特許文献6参照）を報告している。

【0008】

コア／シェル型化合物の報告例として、ウーリーらは、親水性の架橋シェル領域および疎水性の内部コア領域を有する両親媒性コポリマーからなる医薬向け粒子を報告している（例えば、特許文献7参照）。また、青井らはポリプロピレンイミンをコア化合物としてサルコシンN-カルボキシ無水物を反応させた化合物（例えば、非特許文献1参照）、あるいはポリアミドアミンデンドリマーをコア化合物としてラクトノラクトンとを反応させた化合物（例えば、非特許文献2参照）

）を報告している。これらは、デンドリマー化合物をコア領域に使用して分子表面に特定原子団を配置した、放射状コア／シェル型デンドリマー型化合物であり、目的とする機能が有効に発現されることを意図した有用な分子設計の例である。

【0009】

しかし、アミンを主成分としないデンドリマー化合物をコア領域とし、アミンを主成分とするシェル領域を設けた、高分子量体でありながら、アミノ基を分子内部に埋没させることなく有効に機能するように空間配置することを意図したコア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物については、未だ十分な検討はされていない状況にある。

【0010】

【特許文献1】

特公昭57-5813号公報

【特許文献2】

米国特許4, 289, 872号明細書

【特許文献3】

米国特許4, 435, 548号明細書

【特許文献4】

特公平8-2960号公報

【特許文献5】

特開平8-69817号公報

【特許文献6】

特表2002-501582号公報

【特許文献7】

特表2001-508762号公報

【非特許文献1】

青井ら、Tetrahedron, 53, 15415 (1977)

【非特許文献2】

青井ら、Macromolecules, 28, 5391, (199

5)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、コア／シェル型 dendrimer 構造からなる新規なポリアミン化合物およびその製造方法を提供することにある。この化合物はアニオン成分の凝集剤として、公知の化合物に比べ有効に機能することが期待される。例えば、製紙工程における添加剤として、本発明による化合物の添加によりその添加量が比較的少量でも、優れた濾水性や歩留まり性が発現される。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、dendrimer 化合物 (I) からなるコア領域と、アミン化合物 (A) を前記 dendrimer 化合物 (I) に反応させることにより形成されたシェル領域とを有することを特徴とする、コア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物に関する。

【0013】

また本発明は、dendrimer 化合物 (I) を用いてコア領域を形成し、アミン化合物 (A) を前記 dendrimer 化合物 (I) に反応させることによりシェル領域を形成することを特徴とする、コア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物の製造方法に関する。

【0014】

【発明の実施形態】

本明細書で使用する主な用語を、以下のように定義する。

【0015】

ポリマー：1種類または数種類の化学的単位の繰り返し結合により形成される大きな分子。その分子鎖は直鎖状以外にも、分岐状、三次元網目状といった形態をとり得る。

【0016】

分岐ポリマー：直鎖状骨格に分岐鎖が断続的に連結したポリマー。

【0017】

分岐点：3 またはそれ以上のポリマー鎖が結合している原子を含む分岐ポリマーの部分。

【 0 0 1 8 】

出発物質：分岐ポリマーにおいて、鎖伸長化剤や分岐剤を反応させる源となる化合物。

【 0 0 1 9 】

分岐剤：分岐ポリマーにおいて、直鎖状の分子鎖の一部、主として末端に反応させることにより分岐化するために使用する反応性化合物。分子鎖の分岐化以外には機能面における期待は特になく、構造形成体の一部として使用する。

【 0 0 2 0 】

鎖伸長化剤：分岐ポリマーにおいて、分子鎖長を直鎖状に伸長化させるために使用する反応性化合物。分子鎖の伸長化以外には機能面における期待は特になく、構造形成体の一部として使用する。

【 0 0 2 1 】

アミン反应用末端官能基変性剤：そのままではアミン化合物とは反応しない分子鎖末端に反応させることにより、アミン化合物と反応し得る官能基を分子鎖末端に持つ分子形態へとコア領域となる化合物を変性する反応性化合物。

【 0 0 2 2 】

アーム：最端分岐点に結合し、最端分岐点から分子末端へと放射状に伸びる、分岐ポリマーの直鎖状部分。

【 0 0 2 3 】

デンドリマー：分子の中心部から放射状に伸びる多数のポリマーアームを有する分岐状ポリマー化合物。

【 0 0 2 4 】

スター型デンドリマー：いく重にも枝分かれする分岐部分がポリマー分子の中心部分に局所的に集約されており、その最終分岐点から伸びるアームの長さが比較的長いことがその製法から推定されるデンドリマー。

【 0 0 2 5 】

スターバースト型デンドリマー：いく重にも枝分かれする分岐部分がポリマー

分子の中心部分に局所的に集約されずに末端近くにまで広がり、その最終分岐点から伸びるアームの長さが比較的短いことがその製法から推定されるデンドリマー。

【 0 0 2 6 】

本発明におけるデンドリマーは、その中心部となる分岐体に結合した少なくとも 3 本のポリマーアームが放射状に伸びた分岐状ポリマー化合物として定義される。図 1 ～ 図 4 にその構造図を示す。

【 0 0 2 7 】

図 1 はスター型デンドリマーの断面構造の模式図である。コア領域となるデンドリマー化合物は、中心分岐部、および最終分岐点から末端に伸びる直鎖状アーム部とで構成される。該中心分岐部が分子全体に占める大きさの割合は比較的小さく、それに対して最終分岐点から末端に伸びる直鎖状アーム部の長さは比較的長い構造からなる。中心分岐部は、鎖伸長化剤が反応し得る反応性官能基を 1 分子中に少なくとも 3 以上有する単一の出発物質でもよく、または出発物質に分岐剤、および鎖伸長化剤を必要に応じて反応させ、いく重かの分岐を施した合成化合物でもよい。図 1 において、実線はアミンを主成分としない領域を、黒丸はアミンを主成分とする領域を表す。この表記は、図 2 ～ 4 においても同様である。

【 0 0 2 8 】

図 2 はスターバースト型デンドリマーの断面構造の模式図である。コア領域となるデンドリマー化合物は、中心分岐部が分子全体に占める割合が比較的大きく、分子中心から分子鎖末端に至るまで比較的平均的に分岐化が進行しているため、最終分岐点から末端に伸びる直鎖状アーム部の長さが比較的短い構造をとる。中心分岐部は、出発物質に分岐剤、および鎖伸長化剤を必要に応じて反応させ、いく重かの分岐を施した合成化合物を使用する。

【 0 0 2 9 】

図 3 はスター型デンドリマーの断面構造の模式図であるが、コア領域となるデンドリマー化合物の中心分岐部には、一部局所的にアミン密度の高い部分も含まれるものである。これは特定の事情により中心分岐部を形成する出発物質、分岐剤、鎖伸長化剤のうちのいずれかとしてアミン密度の高い化合物を使用した場合

であり、コア領域内のアミンは機能面で寄与しづらいと考えられる。しかし、平均的に見ればコア領域内のアミン密度は比較的低く、コア／シェル型でないポリアミン類に比べれば分子骨格中に組込まれたアミンは有効に利用されていると考えられる。

【0030】

図4はスター型 dendrimer の断面構造の模式図であるが、コア領域は複数の dendrimer 型化合物の架橋体により形成されるものである。分岐剤を使用せず、単一の出発物質から鎖伸長化剤の反応のみで dendrimer 化合物を合成する場合、後述するアーム1本あたりの分子量制限によってあまり高分子量の dendrimer 化合物は合成できない。なぜならば、鎖伸長化剤と反応する官能基が複数含まれているといっても単一物質内にそれほど数多くの官能基が存在するわけではないからである。この場合、適切な架橋剤を使用して、dendrimer 化合物、またはアミン反应用末端官能基変性剤で変成した末端変性 dendrimer 化合物を所定の高分子量体となるまで架橋反応させる必要がある。この方法により、1分子鎖あたりの分子量制限を受ける場合でもコア領域となる高分子量体の調製が可能となる。

【0031】

次に、本発明のコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物およびその製造方法について説明する。

【0032】

(dendrimer 化合物)

本発明のコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物は、dendrimer 化合物 (I) を用いてコア領域を形成し、アミン化合物 (A) を前記 dendrimer 化合物 (I) に反応させることによりシェル領域を形成することにより得られる。また、本発明のコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物を得るには、活性水素を有する dendrimer 化合物 (i) に、該 dendrimer 化合物 (i) の活性水素と反応し得る官能基と別途アミン化合物 (A) と反応し得る官能基とを有するアミン反应用末端官能基変性剤 (B) を反応させて、該 dendrimer 化合物 (i) の活性水素の一部および／または全部を変性した dendrimer 化合物 (I)

化合物を用いてコア領域を形成し、アミン化合物（A）を前記デンドリマー化合物（I）に反応させることによりシェル領域を形成することが得策である。

【0033】

デンドリマーはギリシャ語で樹木を意味する *dendra* を語源とする化合物形態であり、多重に分岐した分子鎖が分子の中心部から放射状に伸びた構造からなる。その分岐構造ゆえに、デンドリマー化合物の空間的な広がりには分子量の割に比較的小さく、通常は、直径数百 Å までのほぼ球状の大きさである。従来の直鎖状ポリマー化合物と比べて、デンドリマー化合物ではコア、分岐鎖、表面等の独立した分子設計が可能であり、三次元的な分子構築を達成し得る。用途に合わせて特定の原子団を効果的に空間配列することにより、該化合物の機能の飛躍的な向上が期待できる。ナノカプセル、遺伝子ベクター、液晶、電子／光材料等幅広い分野において、その応用が期待されている。

【0034】

工業的に製造されるポリエチレンイミンやポリプロピレンイミンといった分岐状ポリマー化合物もデンドリマー化合物の 1 種であるが、これらは分岐が自然促進される反応性モノマーの重合反応により形成される。目的とする機能の発現に向けた分子設計に基づくデンドリマー化合物の合成方法としては、*Divergent* 法と *Convergent* 法とがある。*Divergent* 法は中心となる出発物質に段階的反應を繰り返し、分岐を増やしていく製法である。一方、*Convergent* 法は逆に周辺構成部から段階的にデンドロン (*dendron*) を合成し、最後に複数のデンドロンを結合する製法である。

【0035】

本発明で使用するデンドリマー化合物は、デンドリマー構造を有するものであれば特に制限はされない。例えば、少なくとも 1 以上の分岐点を含む中心分岐部、および最端分岐点に結合しかつ最端分岐点から分子末端へと放射状に伸びる直鎖状のアーム部分とからなり、該アームが 1 分子あたりが少なくとも 3 本あるデンドリマー構造、もしくはそれらの架橋構造からなるものが挙げられる。

【0036】

前記ポリアミンデンドリマー化合物のコア領域におけるアーム数は、通常、3

～500、好ましくは10～200である。当然ながらアーム数が少ないと、アーム1本あたりのアミン付与量を多くしなければ、分子全体として必要とされる前記アミノ基数に満たなくなる。アームあたりのアミン付与量を多くする際には、シェル領域内に含まれていても内部に埋没されるアミンの割合が多くなならないような配慮が必要となる。また、500よりも多くても、機能面での優位性は特に発現されない。

【0037】

前記ポリアミン dendrimer 化合物のコア領域におけるアーム1本あたりの分子量は、通常、10,000以下である。10,000を越えると、130℃程度の高温下でも合成化合物の粘度は10,000 mPa・sを超える極めて高いレベルとなる。そのため、バルク合成における攪拌操作が困難となるかあるいは合成反応に悪影響を与えない不活性溶媒が必要となる。

【0038】

かかる dendrimer 化合物は、少なくとも次の特性を示す。

【0039】

(1) 「 dendrimer 化合物の静的光散乱法により測定される重量平均分子量 M と慣性自乗半径、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ (単位: Å、オングストローム) との比 $M/\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は100以上である。」

ここで、 M 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は、分析結果の Zimm プロット、または Berry プロットにより求められる。通常の直鎖状化合物では、 M と $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ との間には増減の相関性が存在するはずである。すなわち、高分子量体であるほど分子半径は大きいと考えられるので、 $M/\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は一定とは言えないが、ほぼ所定範囲内の値となる。例えば、ポリエチレングリコール dendrimer をコア領域とする化合物を想定してみる。理論分子量1000000、160分岐の分岐型ポリエチレングリコールについて静的光散乱法により分析したところ、 M は 9.18×10^5 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は 347 Å であった。よって、 $M/\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は $9.18 \times 10^5 / 347 = 2.7 \times 10^3$ となる。一方、理論分子量13000の直鎖状ポリエチレングリコールについては、 M は 2.33×10^4 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は 822 Å であった。よって、 $M/\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は $2.33 \times 10^4 / 822 = 29$ で

ある。このように、デンドリマー型では分子量の割に分子半径が小さいため、直鎖型と比べて $M/\langle S^2 \rangle^{1/2}$ は極めて高い値となっている。これは多重分岐構造ゆえに、分子量の割に空間的な広がりが小さい分子形態であることを示す。すなわち、本発明による化合物は高度に枝分かれしたデンドリマー構造であることを裏付けるものである。

【0040】

(2) 「デンドリマー化合物の静的光散乱法により測定される重量平均分子量 M と末端官能基価測定値から計算される数平均分子量 M' との比 M/M' は1未満である。」

ここで、 M' はコア領域となる化合物の末端官能基価を分析して1分子鎖あたりの平均分子量を計算し、さらに理論上の分岐度を掛け合わせることで計算できる。末端官能基価は、その官能基種に合った特定条件での滴定法により定量できる。また、理論上の分岐度は、使用した出発物質および分岐剤の使用量から自明である。例えば、ポリエチレングリコールデンドリマーをコア領域とする化合物を想定してみる。理論分子量100000、160分岐の分岐型ポリエチレングリコールについて静的光散乱法により分析したところ、上記のように M は 9.18×10^5 であった。また、無水酢酸でアセチル化する際に生じる酢酸を水酸化カリウムで滴定する水酸基価測定法により、末端水酸基価 HV は 9.2 (mg KOH/g)であった。よって、水酸基1個あたりの分子量、すなわち1分子鎖あたりの平均分子量は $1 / (9.2 \times 10^{-3} / 56.1) = 6.10 \times 10^3$ (g/mol 水酸基)となる。これに理論上の分岐度を掛け合わせ、 M' は $6.10 \times 10^3 \times 160 = 9.76 \times 10^5$ と求まる。よって、 M/M' は $9.18 \times 10^5 / 9.76 \times 10^5 = 0.94$ となる。一方、理論分子量13000の直鎖状ポリエチレングリコールについては、 M は 2.33×10^4 、 HV は 8.5 (mg KOH/g)、これより M' は 1.32×10^4 であった。よって、 M/M' は $2.33 \times 10^4 / 1.32 \times 10^4 = 1.77$ である。このように、デンドリマー型では分子量の割に分子半径が小さいため、直鎖型と比べて M/M' は低目の値となる。これは多重分岐構造ゆえに、分子量の割に空間的な広がりが小さい分子形態であることを示す。

【0041】

(3) 「デンドリマー化合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定される重量平均分子量 M'' と末端官能基価測定値から計算される数平均分子量 M' との比 M''/M' は 0.9 未満である。」

ここで、 M'' はコア領域となる化合物種に合った諸条件において、GPC 分析により簡便に求められる。GPC 分析では排除体積に合わせ同一化合物種であれば高分子量体であるほど溶出速度が速いが、デンドリマー型化合物は空間的な広がり小さいため、直鎖型化合物と比べて溶出速度が遅く、実際よりも低目の M'' が測定される。例えば、ポリエチレングリコールデンドリマーをコア領域とする化合物を想定してみる。カラムとして Shodex OHpak SB-802HQ, SB-803HQ, SB-804HQ, SB-805HQ (昭和電工製)、溶離液として水、標準物質として直鎖状ポリエチレングリコールを使用し、理論分子量 1000000、160 分岐の分岐型ポリエチレングリコールについて GPC 分析を行った。その結果、 M'' は 3.54×10^5 であった。上記のように M' は 9.76×10^5 であったので、 $M''/M' = 3.54 \times 10^5 / 9.76 \times 10^5 = 0.36$ となる。一方、分子量 13000 の直鎖状ポリエチレングリコールについては M'' は 1.58×10^4 、また上記のように M' は 1.32×10^4 であったので、 $M''/M' = 1.58 \times 10^4 / 1.32 \times 10^4 = 1.20$ である。このように、デンドリマー型では分子量の割に分子半径が小さいため、直鎖型と比べて M''/M' は極めて低い値となっている。これは多重分岐構造ゆえに、分子量の割に空間的な広がり小さい分子形態であることを示す。

【0042】

上記の静的光散乱法および GPC 法における分析条件は、コア領域となる対象化合物の分析に最も適した条件を任意に設定できる。しかし、溶媒種によって測定値そのものが変わってくるので注意が必要である。適用できる溶媒は当然ながら対象化合物が可溶な溶媒に限定されるが、さらに溶解性が良好な溶媒が望ましい。特に、コア領域となる対象化合物の溶解度が 100 (mg/ml) 以上である溶媒が好ましい。例えば、ポリエチレングリコールデンドリマーの溶媒としては、水、メタノール等が溶媒として好適である。

【0043】

前記 dendrimer 化合物は、例えば、1 分子内に少なくとも 1 以上の活性水素を持つ化合物からなる出発物質、1 つの活性水素との反応により新たに 2 以上の活性水素を持つ分子形態に変性し得る分岐剤 (C)、および活性水素への連続付加反応により末端に 1 以上の活性水素を残しつつ分子鎖を成長させ得る伸長化剤 (D) を順次、または同時に添加して反応させることにより得られる

コア領域を形成するための出発物質としては、つぎに化合物を例示できる。すなわち、分岐化剤を使用せずに鎖伸長化剤のみを反応させる場合には、鎖伸長化剤と反応し得る反応性官能基を 1 分子内に 3 以上有する化合物、あるいは分岐剤の使用により後段で分岐化を図る場合には分岐化剤または鎖伸長化剤と反応し得る官能基を 1 分子内に 1 以上有する化合物である。例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール等の多価アルコール類、ソルビトール等の多糖類、クエン酸等の多価カルボン酸類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の多価アミン類等が挙げられる。また、商業的に入手可能であり、活性水素を 3 以上有する各種ポリマー化合物も有用である。中でも、出発物質としては比較的安価で、入手および取扱性が容易な点から、多価アルコール類が好ましい。

【0044】

コア領域を形成するための分岐剤としては、アーム部末端の官能基との反応を経て 2 以上の活性水素を生じ得る化合物、あるいはアーム部末端の官能基と反応し得る官能基と別の反応性官能基を有する化合物と、該別の反応性官能基と反応し得る官能基との反応を経て 2 以上の活性水素を分子内に併せ持つ化合物との組み合わせ使用であれば、特に限定されない。例としては、エポキシ基の開環付加反応を経て、1 分子付加により 2 つの水酸基を付与し得るグリシドール等がある。分岐剤としては、活性水素への反応性に優れ、また無機塩等反応により生じる余分な副生物が残存しない点から、グリシドールが好ましい。

【0045】

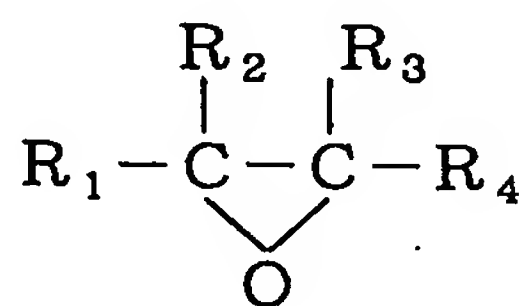
コア領域を形成するための鎖伸長化剤としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド類が安価な構造形成体として有用である。また、エチレンスルフィドも使用できる。あるいは、アミノ基が dendrimer 分子

内部に埋没されるため有利な適用とは言えないが、エチレンイミン、プロピレンイミン等のアルケンイミン類も中心部における分岐剤兼鎖伸長化剤として部分的に使用し得る。鎖伸長化剤としては、比較的安価で毒性が低い点から、アルケンオキシドが好ましい。

なお、ここでアルケンオキシドは下記式で表される。

【0046】

【化1】



【0047】

(ただし、式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ はそれぞれ独立に1～4個の炭素原子を有するアルキル基または水素原子である。)

具体的には、次のように反応させる。

【0048】

出発物資と触媒とをオートクレーブ等の耐圧容器に仕込み、120～130℃まで昇温する。その後、容器内を減圧し、原料液を攪拌することによって初期仕込液を脱水する。続いて、容器内に窒素ガス等の不活性ガスを張り込み、反応中の系内圧力を安全範囲内に維持するのに必要な所定圧力、例えば50kPaに保持する。ここに、グリシドール等の分岐剤、アルケンオキシド等の鎖伸長化剤を徐々に投入する。ここでグリシドールとアルケンオキシドとの投入モル比率は、設計したい分子モデルに合わせて任意に設定できる。グリシドールに対するアルケンオキシドのモル比率が小さければ分子鎖の直線単位が短く多分岐の構造に、大きければ直鎖単位が長く分岐の少ない構造に近づく。例えば、スター型デンドリマーの多分岐中心部を形成するための高度に分岐化されたデンドリマー化合物を合成するためには該モル比率を1～50に、あるいは中心部から周囲部まで平均的に分岐化されたスターバースト型デンドリマーを合成するためには該モル比率を100～200とするのが好ましい。反応熱を除去しながら、130～150℃で4～6時間反応させる。反応スケールと原料仕込みバランスの都合

上、合成中間品を所定量仕込み直し分岐剤および鎖伸長化剤を投入する工程を数段繰り返し、目的の分子量を有する dendrimer 化合物を得る。繰り返し回数は、目的とする合成品分子量と反応スケール、原料仕込みバランスに応じて決定されるので特に制限はされないが、通常、2 段以上、好ましくは 3～7 段の範囲が好ましい。

【0049】

(アミン反応用末端官能基変性剤による変性)

コア領域となる dendrimer 化合物の末端官能基の特性上、後段でのアミン化合物との反応において、一般的な反応条件では直接アミン化合物を反応させることが困難な場合には、該 dendrimer 化合物のアーム末端の一部および／または全部をアミン化合物との反応に備えて変性する必要がある。

【0050】

ここで、変成反応によりコア領域となる化合物のアーム末端に付与しておく官能基としては、アルデヒド基、カルボニル基、クロル基やブロム基等のハロゲン基、イソシアネート基、アルケニル基、エポキシ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸ハライド、カルバミン酸、カルボン酸無水物等が代表例として挙げられる。ただし、これら以外の官能基であってもアミンと反応性を示す官能基であれば特に制限されない。

【0051】

よって、アミン反応用末端官能基変性剤として使用される化合物は、変性前のコア領域となる化合物のアーム末端に反応し得る第1の官能基と上記いずれかの第2のアミン反応性官能基とを分子内に併せ持つ化合物か、あるいは第1の官能基と別の第3の反応性官能基とを分子内に併せ持つ化合物と、第3の反応性官能基と反応し得る第4の反応性官能基と第2のアミン反応性官能基とを分子内に併せ持つ化合物との併用が好ましい。例えば、末端に水酸基を持つ dendrimer 化合物のアミン反応用末端官能基変性剤としては、エピクロルヒドリン（エポキシ基が水酸基と反応、後段ではクロル基がアミンと反応）、アリルグリシジルエーテル（グリシジル基が水酸基と反応、後段ではアリル基がアミンと反応）、イソシアン酸-2-クロルエチル（イソシアネート基が水酸基と反応、後段ではクロ

ル基がアミンと反応)、無水酢酸(水酸基に開環反応後、後段ではカルボキシル基がアミンと反応)、水素化ナトリウムと塩化アリルとの組合せ使用(水素化ナトリウムが水酸基と反応(水が脱離)後、末端ナトリウムが塩化アリルと反応(塩化ナトリウムが脱離)、後段ではアリル基がアミンと反応)、あるいは水素化ナトリウムとクロル酢酸との組合せ使用(水素化ナトリウムが水酸基と反応(水が脱離)後、末端ナトリウムがクロル酢酸と反応(塩化ナトリウムが脱離)、後段ではカルボキシル基がアミンと反応)等が有用である。

【0052】

具体的には、次のように反応させる。

【0053】

原料であるデンドリマー化合物とジオキサン等の溶媒を混合し、その後60～100℃に昇温する。反応系内を窒素等の不活性ガスで置換する。その温度で、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 等の触媒を添加し、15分～1時間攪拌、混合する。その後、前記溶媒に溶解したエピクロルヒドリンを徐々に投入する。ここで、末端官能基に対するエピクロルヒドリンの投入モル比率は、目的とするアミン付与形態により任意の値に設定できる。デンドリマー化合物の分岐型構造を最大限有効に利用するためにアーム末端のすべてにアミンを付与したい場合には該モル比率を1に、アーム末端の一部にアミンを付与したい場合には0.01～1未満の任意の値とする。投入後、その温度でさらに2～4時間維持する。必要に応じて溶媒や残存エピクロルヒドリン、副生物等を系外に除去するべく、減圧下で濃縮する。

【0054】

(アミン化合物の反応)

コア領域となるデンドリマー化合物に直接アミン化合物を反応させる場合には、デンドリマー化合物の末端官能基とアミン化合物との反応性に応じて温度/圧力/触媒等において特殊な反応条件を設定する必要がある。具体例としては、アミン反应用末端官能基変性剤を使用しないポリアルキレングリコールの末端アミン変性法として、あらかじめ還元したニッケル、銅、クロムの各酸化物の混合物を触媒として、高温高压下でポリアルキレングリコールの末端水酸基にアンモニアを反応させる方法が知られている(米国特許3,654,370)。

【0055】

コア領域となる dendrimer 化合物を末端官能基変性後にアミン化合物と反応させる場合には、前記変性に続いてアミン化合物（A）を反応させることによりシェル領域を形成する。

【0056】

この場合、シェル領域を形成する変性用アミン化合物の1分子あたりのアミノ基の数は、通常、1～500である。分岐度にもよるが当然ながら1分子あたりのアミノ基の数が少ないと、分子全体として必要とされる前記アミノ基数に満たなくなる。1分子あたりのアミノ基の数が500を越えると、シェル領域内に含まれても内部に埋没するアミンの割合が多くなると考えられる。

【0057】

シェル領域を形成する変性用アミン化合物の分子量は、通常、17～100,000、好ましくは17～20,000である。アミン変性用化合物として、分子量17であるアンモニアは最も分子量の低い化合物である。100,000を越えると、シェル領域内に含まれても内部に埋没されるアミンの割合が多くなると考えられる。

【0058】

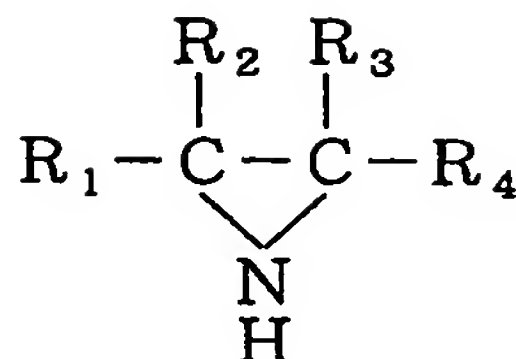
シェル領域を形成する変性用アミン化合物としては、分子骨格内に1以上のアミノ基を有する化合物であれば特に限定されない。例としては、アンモニア等の無機アミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等のアルキルアミン類、エチレンイミン、プロピレンイミン等のアルキレンイミン類、ポリアルキレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の高分子ポリアミン類などがある。このうち、アルキレンイミンやポリアルキレンイミンの使用が好ましい。特にエチレンイミンやポリエチレンイミンでは、極めてアミン密度の高いシェル領域が形成可能である。

【0059】

ここで、アルキレンイミンは下記式で表される：

【0060】

【化2】



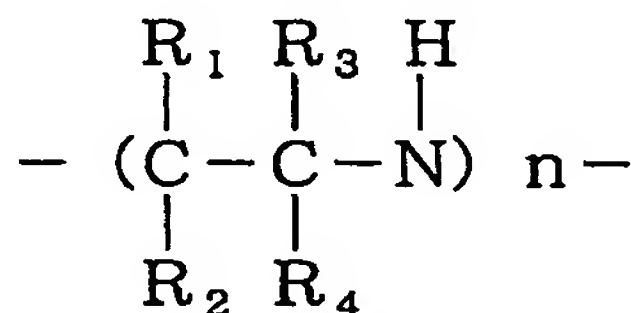
【0061】

(ただし、式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に1から4個の炭素原子を有するアルキル基または水素原子である)

また、ポリアルキレンイミンは下記式で表される：

【0062】

【化3】



【0063】

(ただし、式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ独立に1から4個の炭素原子を有するアルキル基または水素原子であり、 n は7～500の整数である)

具体的には、次のように反応させる。

【0064】

アミン化合物を水等の溶媒と十分に攪拌、混合する。アミン化合物の濃度は溶媒との溶解性および溶液粘度に応じて、1～100%の任意の値とする。その後、混合液を60～100℃に昇温し、アミン反应用末端官能基変性剤により変成されたデンドリマー化合物を徐々に投入しながら、1～3時間反応させる。ここで、アミン化合物に対する投入デンドリマー化合物中の末端官能基モル比率は、目的とするアミン付与形態により任意の値に設定できる。デンドリマー化合物の分岐型構造を最大限有効に利用するために、アーム末端のすべてにアミンを付与したい場合には該モル比率を1に、アーム末端の一部にアミンを付与したい場合には0.01～1未満の任意の値とする。ただし、アミン化合物として1分子内

に複数のアミノ基活性水素を有するアミン化合物を使用する場合には、該モル比率が1未満でもアミノ基過剰の状態で反応が進むので、すべてのデンドリマー化合物末端が均等にアミン付与されずにアミン化合物1分子に複数分子のデンドリマー化合物末端官能基が反応することにより、分子間架橋反応が起こりやすくなる。この影響を抑制するために、該モル比率を、例えば0.01～0.2程度に低く設定し、過剰分の残存アミン化合物はクロマト採取等により系外に除去するのも一法である。投入後、その温度でさらに0.5～2時間維持する。その後、反応生成物を室温に冷却する。

【0065】

(コア/シェル型ポリアミンデンドリマー化合物)

このようにして、コア/シェル型ポリアミンデンドリマー化合物が得られる。

【0066】

この場合、得られるのはコア/シェル型ポリアミンデンドリマー化合物そのものではなくコア/シェル型ポリアミンデンドリマー化合物の水溶液であるが、その使用目的から通常は分子量数十～百万レベルの高分子量体を合成するため、溶液状態で得るほうがその取扱上得策である。仮にコア/シェル型ポリアミンデンドリマー化合物そのものを分離、または極限まで濃縮された状態で回収したい場合は、その仕上り分子量にもよるが、例えば120～200℃の高温下、3.8～15.0 hPaの減圧下で充分に脱水することにより、回収は可能である。

【0067】

かかるコア/シェル型ポリアミンデンドリマー化合物は、少なくとも次の特性を示す。

(1) 「非水滴定により測定されるアミン価 AV_n (単位： mmol/g-solid 、固形分1gあたりのアミノ基ミリモル量) と、コロイド滴定により測定されるアミン価理論値 AV_c との比 AV_n/AV_c は0.8～1.0の範囲である。」

酸での滴定によりアミンを定量する場合には、酸性有機溶媒中での強酸との反応による電位差変化からアミン含量を測定する非水滴定分析が有用である。一般にアミン化合物は酸との反応によるpH変化が鈍く水溶液中でのpH滴定では変

曲点が判定しにくい、非水滴定では比較的明瞭に酸との反応等量点を決定できる。

【0068】

コロイド滴定は、極めて低濃度に水で希釈したアミンポリマー化合物を酸でカチオン化させ、アニオン性ポリマーとのコロイド形成反応によりアミン含量を測定する分析方法である。水溶液のpHを2以下の強酸性に調整してカチオン電荷間の反発を促すことにより、対象が分子量数百以上のアミンポリマーであれば極めて高精度のアミン定量が可能である。

【0069】

本発明により得られるコア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物と同様に高度に分岐していても、分子内部から周囲部まで均等にアミノ基が分布した構造からなるポリエチレンイミンホモポリマーの場合、 AV_n / AV_c は0.80～0.95程度である。高分子量体になるほど、この値は低下する傾向が確認されている。これは高度に分岐した化合物においては、通常の非水滴定では分子内部に埋没したアミノ基については十分に測定できないためと推定される。特に、分子量が10万を越える高分子量分岐状ポリアミン化合物では、 AV_n / AV_c は0.80以下となることは容易に推測できる。しかしながら、本発明による化合物では AV_n / AV_c は0.80以上の値である。この値はコア領域となるデンドリマー構造、変性に使用するアミン化合物の種類や反応比、仕上がり体の分子量等の因子によって異なってくるものの、0.80未満となることはない。これは、付与したアミノ基が高分子量体の内部に埋没することなく、分子の周囲に露出されるように空間配置されていることを裏付けるものである。

(2) 「分子量の割に比較的粘度が低く、高分子量体の製造および取扱いが容易である。」

本発明のコア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物は、分子量としては同等レベルにある他のポリマー化合物に比べ、比較的粘度が低い。これはそのデンドリマー構造ゆえに分子量の割に表面積が小さく、また鎖状の分子に比べ球体に近い構造をとることにより、周辺分子との物理的なからまりや化学的な相互作用の影響が比較的小さいためと考えられる。これは実際の製造および製造後の取扱

いに際しての、有利な特性として挙げられる。

【0 0 7 0】

本発明により得られるコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物は、「コアとなる dendrimer 化合物または dendrimer 化合物の架橋体の周囲に、複数のアミン化合物が付与した形態」を 1 分子の定義とする。複雑な構造ではあるが、例えば静的光散乱法等によりその分子量は測定可能である。

【0 0 7 1】

本発明による化合物の 1 分子あたりのアミノ基の数は、通常、1 0 0 ～ 1, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1, 0 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0 である。1 0 0 未満であると、凝集剤として必要とされるカチオンレベルに満たないと考えられる。分岐度とも関連するが 1, 0 0 0, 0 0 0 を越えると、シェル領域内に含まれても内部に埋没されるアミンの割合が多くなると考えられる。

【0 0 7 2】

本発明による化合物の 1 分子あたりの分子量は、通常、1 0 0, 0 0 0 ～ 1 0, 0 0 0, 0 0 0、好ましくは 1, 0 0 0, 0 0 0 ～ 5 0 0 0, 0 0 0 である。1 0 0, 0 0 0 未満であると、凝集剤として必要とされる分子量レベルに満たないと考えられる。1 0, 0 0 0, 0 0 0 を越えると、コア領域で分子量をかせぐ場合には意図する dendrimer の合成が困難となり、シェル領域で分子量をかせぐ場合にはアミン化合物の付加量が多すぎ、シェル領域内に含まれても内部に埋没されるアミンの割合が多くなると考えられる。

【0 0 7 3】

また本発明のコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物は、製紙分野における濾水性向上剤、あるいは排水処理分野における汚泥凝集剤等、溶液またはスラリー液中のアニオン成分を効率よく除去するための凝集剤としての適用に特に適する。本発明は分子骨格中に組込まれるアミノ基の一部がポリマー分子内部に埋没している構造的な因子により、実際の使用においてアニオン成分の吸着除去に寄与しづらくなっていることを懸念してなされたものである。本発明の化合物は、できるだけ分子表面にアミノ基を露出させることにより分子中のアミノ基が有効に利用されることを意図したものであり、その製法から意図した分子設計が

図れているものと推定される。

【0074】

本発明のコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物は、従来よりポリアミン化合物が使用されてきた各種産業分野において、幅広い用途で適用できる。例としては、製紙分野における濾水性向上剤、歩留向上剤、染料定着剤、サイズ剤、脱墨剤、ピッチコントロール剤、接着・粘着分野におけるアンカーコート剤、接着成分、粘着成分、塗料・インキ・ゴム分野における密着性向上剤、耐水性向上剤、顔料分散剤、繊維分野における染料定着剤、染色にじみ防止剤、ガラス／炭素繊維用サイズ剤、消臭成分、排水処理分野における汚泥凝集剤、キレート化剤、菌体凝集剤、脱墨剤、イオン交換樹脂、分離膜成分、ガス浄化分野における酸性ガス吸着剤、アルデヒド吸着剤、タバコ臭気吸着剤、化粧品・トイレタリー分野における化粧品成分、シャンプー・リンス・ヘアコンディショナー成分、界面活性剤、セラミック加工分野における分散剤、バインダー、コンクリート混和剤、金属加工分野におけるメッキ薬成分（光沢向上剤、平滑性向上剤）、酸性用腐食防止剤、一次防錆剤、潤滑性向上剤、プラスチック加工分野におけるコーティング剤、帯電防止剤、可塑剤、バイオ・医薬分野における酵素固定化剤、培養基体、バイオセンサー、微生物固定担体、ウィルス吸着剤、石油採掘分野におけるフルイドロスコントロール剤、強制回収剤、乳化石油破壊剤、電子／光材料分野における固体電解質、導電性向上剤、分散剤、記録材料分野における記録紙・シート成分（インク定着性向上剤、耐水性向上剤）、環境・衛生分野における殺菌剤、抗菌剤、防腐剤、防曇剤、消火剤等が挙げられるが、適用範囲はこれらに限定されるものではない。

【0075】

中でも、本発明のコア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物は、製紙分野における濾水性向上剤、あるいは排水処理分野における汚泥凝集剤等、溶液またはスラリー液中のアニオン成分を効率よく除去するための凝集剤としての適用に特に適する。この化合物は分子骨格中に組込まれるアミノ基の一部がポリマー分子内部に埋没している構造的な因子により、実際の使用においてアニオン成分の吸着除去に寄与しづらくなっていることを懸念してなされたものである。本発明

の化合物は、できるだけ分子表面にアミノ基を露出させることにより分子中のアミノ基が有効に利用されることを意図したものであり、その製法から意図した分子設計が図れているものと推定される。

【0076】

本明細書で示される例示的な図式は完全な理想構造を表すが、本発明の利点はこのような完全性の程度を必要とはしない。アミン化合物がデンドリマー化合物の分子鎖末端に、少なくとも一端で、好ましくはある程度の立体的な密度で固定されている限り、本発明の利点を得られる。従って、本章で記載したアニオン凝集剤としての有効性は与えられた合成法に従って調製されたポリアミンデンドリマー化合物を用いて得られるが、これらの化合物の構造は必ずしも意図した理想構造に完全に一致するとは限らない。例えば、分子鎖の断裂により理想構造よりも分子量が低目であったり、逆に分子間の架橋反応により分子量が高目であったり、分岐剤が主反応以外に消費されることにより分岐度が低目であったりする可能性はある。本明細書に記載される合成法により、例示の目的で示される理想構造が生成することは意図されず、高度の完全性が必要とされることも意図されない。

【0077】

【実施例】

本発明について、実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0078】

(測定方法)

静的光散乱法：溶媒として水を使用して、測定データを Z i m または B e r r y プロットすることにより、本合成デンドリマー化合物の分子量 M を測定する。

【0079】

水酸基化測定法：水酸基価測定専用フラスコ（テフロン（登録商標）製フラスコおよびキャップ）に本合成デンドリマー化合物を採取し、アセチル化試薬として無水酢酸／ピリジン溶液を注ぎ、攪拌しながら 105℃ のホットプレート上で 40 分加熱し、水酸基をアセチル化する。系内に残存する過剰量の無水酢酸を水

を注入して加水分解させた後、0.5 N 水酸化カリウムを滴定液として自動滴定装置にセットし、電位差滴定を行なう。同様に、化合物の採取なしに空試験を行なう。これらの滴定液量差からアセチル化により副生したカルボン酸モル量（これは、元の水酸基と等モル分副生）を計算して水酸化カリウム質量に換算することにより、該化合物 1 g 中に含まれる水酸基価 HV ($mg KOH/g$) を測定する。この測定値の逆数は水酸基 1 つあたりの分子量に相当することから、該逆数に理論上の分岐度を掛け合わせるにより該化合物の分子量 M' を求める。

【0080】

GPC法：カラムとして Shodex OHpak SB-802HQ, SB-803HQ, SB-804HQ, SB-805HQ（昭和電工製）、溶離液として水、標準物質として直鎖状ポリエチレングリコールを使用して GPC 分析を行い、本合成デンドリマー化合物の分子量 M'' を測定する。

【0081】

非水滴定法：ビーカーに本合成コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物を採取し、溶媒としてメタノール、酸性化溶媒として酢酸を加えて攪拌、溶解させる。この溶液を自動滴定装置にセットし、0.5 N ートルエンスルホン酸／酢酸溶液を滴定液として非水滴定を行い、アミン価 AV_n を測定する。

【0082】

コロイド滴定法：ビーカーに本合成コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物を採取し、アミン分が約 $20 \mu g/ml$ の極めて低濃度となるように水で希釈する。ここに 0.1 N HCl を適量加え、液の pH を 1～2 に調整する。指示薬としてトリジンブルー数滴を加えた後、 $1/400$ N ポリビニルスルホン酸カリウムを滴定液として滴定する。液の色が青から紫に変色する点を等量点とみなし、アミン価 AV_c を測定する。

【0083】

濾水性試験：少年漫画誌の白色ページ 200 g と水 500 g を混合し手揉でほぐした後、そのまま 3 時間以上浸漬放置する。このスラリー液に水 4000 g を加え 30 分以上ビーターにかけ、2 質量%のスラリー液を得る。ここに酢酸を加え、液の pH を 6～7 に調整する。このスラリー液 150 g をプラスチック性メ

スシリンダーに採取し、水 850 g を加え緩やかに攪拌することにより、試験用スラリー液を調製する。この液に、紙 1 g に対するアミン含量として 10 mmol 相当の本合成コア／シェル型ポリアミンデンドリマー化合物を添加して緩やかに攪拌後、スラリー液をカナディアンフリーネステスターに注入する。濾水量が 600 ml に達するまでの時間 DT_{600/100} を測定する。

【0084】

(実施例 1)

スター型末端ポリエチレンイミン変成エチレングリコール（以下、エチレングリコールを EG と略称する）出発ポリエチレングリコール（以下、ポリエチレングリコールを PEG と略称する）デンドリマーの合成

実施例 1-1 スター型 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 1-1-1 付加反応 1 段目

1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に EG（78.3 g、1.26 mol）、および触媒として水酸化カリウム（24.0 g）を仕込み、150℃まで昇温した。系内の圧力を 67 hPa まで減圧して 1 hr 攪拌することにより、初期仕込液を脱水した。続いて、オートクレーブ中に高圧 N₂ を張込み系内の初期圧力を 49 kPa とした。その後、HPLC 用ポンプでグリシドール（93.4 g、1.26 mol）、および 1.2 MPa の N₂ 背圧をかけてエチレンオキシド（704.3 g、15.99 mol）を 5 hr かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら 150 ± 5℃ で反応させた。1 hr 熟成後に冷却し、理論値として分子量が約 700、3 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー（900 g）を得た。

【0085】

実施例 1-1-2 付加反応 2 段目

続いて、1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例 1-1-1 合成品（122.0 g、0.176 mol）を仕込み、150℃まで昇温した。オートクレーブ中に高圧 N₂ を張込み系内の初期圧力を 49 kPa とした。その後、HPLC 用ポンプでグリシドール（91.1 g、1.23 mol）、および 1.2 MPa の N₂ 背圧をかけてエチレンオキシド（686.8 g、15.59 mol）を 5 hr かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら 150 ± 5℃ で反応させた。1 hr 熟成後に冷却し、理論値として分子量が約 1400、6 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー（1800 g）を得た。

1) を 5 h r かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で反応させた。1 h r 熟成後に冷却し、理論値として分子量が約 5000、10 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0086】

実施例 1-1-3 付加反応 3 段目

続いて、1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例 1-1-2 合成品 (125.4 g、24.5 mmol) を仕込み、 150°C まで昇温した。オートクレーブ中に高圧 N_2 を張込み系内の初期圧力を 49 kPa とした。その後、HPLC 用ポンプでグリシドール (90.7 g、1.22 mol)、および 1.2 MPa の N_2 背圧をかけてエチレンオキシド (683.8 g、15.52 mol) を 5 h r かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で反応させた。1 h r 熟成後に冷却し、理論値として分子量が約 35000、60 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0087】

実施例 1-1-4 付加反応 4 段目

続いて、1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例 1-1-3 合成品 (329.2 g、8.96 mmol) および触媒追加分として水酸化カリウム (4.3 g) を仕込み、 $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。系内の圧力を 67 hPa まで減圧して 1 h r 攪拌することにより、初期仕込液を脱水した。オートクレーブ中に高圧 N_2 を張込み系内の初期圧力を 49 kPa とした。その後、HPLC 用ポンプでグリシドール (66.4 g、0.896 mol)、および 1.2 MPa の N_2 背圧をかけてエチレンオキシド (500.2 g、11.36 mol) を 5 h r かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら 150°C で反応させた。1 h r 熟成後に冷却し、理論値として分子量が約 100000、160 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0088】

実施例 1-1-5 付加反応 5 段目

続いて、1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例 1-1-4 合成品 (90.4 g、0.904 mmol) を仕込み、 150°C まで昇温した。オー

トクレーブ中に高圧N₂を張込み系内の初期圧力を49 kPaとした。その後、1. 2 MPaのN₂背圧をかけてエチレンオキシド(809.6 g、18.38 mol)を5 hrかけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら150±5℃で反応させた。1 hr熟成後に冷却し、分子量が1000000、160分岐のスター型EG出発PEGデンドリマー(900 g)を得た。静的光散乱法により、 $M = 9.18 \times 10^5$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 347 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M / \langle S^2 \rangle^{1/2} = 2.7 \times 10^3$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 9.2$ (mg KOH / g)であった。よって、 $M' = 1 / (9.2 \times 10^{-3} / 56.1) \times 160 = 9.76 \times 10^5$ であった。これより、 $M / M' = 0.94$ であった。また、GPC法により、 $M'' = 3.54 \times 10^5$ であった。これより、 $M'' / M' = 0.36$ であった。

【0089】

実施例1-2 末端クロルヒドリン変成

1 Lスケールのセパラブルフラスコに実施例1-1-5合成品(157.7 g、理論値として水酸基25.2 mmol相当)を採取し、溶媒としてジオキサン(617.4 g)を加えて80℃に昇温し、均一溶液となるまで攪拌した。系内をN₂置換後にN₂シールを施し、BF₃·OEt₂(1.6 g、11.3 mmol)を添加後30分攪拌、混合した。ここにエピクロルヒドリン10質量%/ジオキサン溶液(23.3 g、エピクロルヒドリン25.2 mmol)を0.5 hrかけて徐々に添加して反応させた。そのまま3 hr熟成し、反応終了とした。GC分析の結果、添加したエピクロルヒドリンはほぼ100%転化していたが、溶媒仕込分に反応時の副生分も加わり、反応液中には約82質量%分のジオキサンが含まれていた。この反応液を攪拌式エバポレーターに移して80℃まで昇温し、留出状況を見ながら系内の圧力を27 hPa以下まで徐々に減圧することにより、反応液中のジオキサンを除去した。1.5 hr後、反応液中のジオキサン濃度は約10質量%まで削減した。この濃縮液(140 g)を蒸留水(500 g)で希釈することにより、スター型末端クロルヒドリン変成EG出発PEGデンドリマー20質量%水溶液(640 g)を得た。

【0090】

実施例 1-3 末端ポリエチレンイミン変成

1 Lスケールのセパラブルフラスコにポリエチレンイミン（株式会社日本触媒製エポミンSP-018、12.8 g）、および蒸留水（451.2 g）を採取し、攪拌により均一水溶液とした。このまま80℃まで昇温後、実施例1-2合成品（336.0 g）を2 hrかけて徐々に添加しながら反応させた。1 hr熟成後、冷却することにより、スター型末端ポリエチレンイミン変成EG出発PEGデンドリマー10質量%水溶液（800 g）を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.07$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid)であった。よって、 $AV_n/AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 122$ 秒であった。

【0091】

(実施例 2)

スターバースト型末端ポリエチレンイミン変成EG出発PEGデンドリマーの合成

実施例 2-1 スターバースト型EG出発PEGデンドリマーの合成

実施例 2-1-1 付加反応1段目

EG（78.5 g、1.26 mol）、触媒として水酸化カリウム（21.5 g）、グリシドール（9.4 g、0.126 mol）、エチレンオキシド（790.7 g、17.95 mol）を使用し、実施例1-1-1と同様に実施した。理論値として分子量が約700、約2分岐のスターバースト型EG出発PEGデンドリマー（900 g）を得た。

【0092】

実施例 2-1-2 付加反応2段目

実施例2-1-1合成品（139.2 g、0.200 mol）、グリシドール（8.9 g、0.120 mol）、およびエチレンオキシド（751.9 g、17.07 mol）を使用し、実施例1-1-2と同様に実施した。理論値として分子量が約4500、約3分岐のスターバースト型EG出発PEGデンドリマー（900 g）を得た。

【0093】

実施例 2-1-3 付加反応 3 段目

実施例 2-1-2 合成品 (127.5 g、28.4 mmol)、グリシドール (9.0 g、0.122 mol)、およびエチレンオキシド (763.4 g、17.33 mol) を使用し、実施例 1-1-3 と同様に実施した。理論値として分子量が約 32000、7 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0094】

実施例 2-1-4 付加反応 4 段目

実施例 2-1-3 合成品 (118.4 g、3.70 mol)、触媒追加分として水酸化カリウム (1.8 g)、グリシドール (9.1 g、0.123 mol)、およびエチレンオキシド (770.7 g、17.50 mol) を使用し、実施例 1-1-4 と同様に実施した。理論値として分子量が約 240000、40 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0095】

実施例 2-1-5 付加反応 5 段目

実施例 2-1-4 合成品 (216.8 g、0.903 mmol)、グリシドール (8.0 g、0.108 mol)、およびエチレンオキシド (675.2 g、15.33 mol) を使用し、実施例 1-1-5 と同様に実施した。理論値として分子量が約 1000000、160 分岐のスターバースト型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。静的光散乱法により、 $M = 9.02 \times 10^5$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 330 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M / \langle S^2 \rangle^{1/2} = 2.7 \times 10^3$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 9.2 \text{ (mg KOH/g)}$ であった。よって、 $M' = 1 / (9.2 \times 10^{-3} / 56.1) \times 160 = 9.76 \times 10^5$ であった。これより、 $M / M' = 0.92$ であった。また、GPC 法により、 $M'' = 3.45 \times 10^5$ であった。これより、 $M'' / M' = 0.35$ であった。

【0096】

実施例 2-2 スターバースト型 EG 出発末端クロルヒドリン変成 PEG デンドリマーの合成

実施例 1-1-5 合成品の代りに実施例 3-1-5 合成品 (157.7.

0 g、理論値として水酸基 25.2 mmol 相当) を使用した以外は実施例 1-2 と同様に実施した。スターバースト型末端クロロヒドリン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー 20 質量%水溶液 (800 g) を得た。

【0097】

実施例 2-3 スターバースト型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 1-2 合成品の代りに実施例 2-2 合成品 (336.0 g) を使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スターバースト型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.14$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.84$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 125$ 秒であった。

【0098】

(実施例 3)

スター型末端ポリエチレンイミン変成ソルビトール出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 3-1 スター型ソルビトール出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 3-1-1 付加反応 1 段目

EG の代りにソルビトール (1 分子あたりの水酸基数 6、150.5 g、0.826 mol)、触媒として水酸化カリウム (21.5 g)、およびエチレンオキシド (728.0 g、16.53 mol) を使用し、実施例 1-1-1 と同様に実施した。理論値として分子量が約 1000、6 分岐のスター型ソルビトール出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0099】

実施例 3-1-2 付加反応 2 段目

実施例 3-1-1 合成品 (132.3 g、0.124 mol)、およびエチレンオキシド (767.7 g、17.43 mol) を使用し、実施例 1-1-2 と同様に実施した。理論値として分子量が約 7000、6 分岐のスターバースト型

ソルビトール出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (900 g) を得た。

【0100】

実施例 3-1-3 付加反応 3 段目

実施例 3-1-2 合成品 (130.1 g、18.0 mmol)、およびエチレンオキシド (769.9 g、17.48 mol) を使用し、実施例 1-1-3 と同様に、理論値として分子量が約 5 万、6 分岐のスターバースト型ソルビトール出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (900 g) を得た。静的光散乱法により、 $M = 5.10 \times 10^4$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 248 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M / \langle S^2 \rangle^{1/2} = 206$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 6.4 \text{ (mg KOH/g)}$ であった。よって、 $M' = 1 / (6.47 \times 10^{-3} / 56.1) \times 6 = 5.26 \times 10^4$ であった。これより、 $M / M' = 0.97$ であった。また、GPC 法により、 $M'' = 4.40 \times 10^4$ であった。これより、 $M'' / M' = 0.84$ であった。

【0101】

実施例 3-2 末端クロルヒドリン変成

実施例 1-1-5 合成品の代わりに実施例 3-1-3 合成品 (158.2 g、理論値として水酸基 19.0 mol 相当)、ジオキサン (622.6 g)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.6 g)、エピクロルヒドリン 10% ジオキサン溶液 (17.6 g エピクロルヒドリン 19.0 mmol) を使用し、実施例 1-2 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成ソルビトール出発 PEG デンドリマー 20 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0102】

実施例 3-3 末端ポリエチレンイミン変成体架橋

1 L スケールのセパラブルフラスコに実施例 3-2 合成品 (598.9 g、理論値としてクロル基 14.2 mol 相当) を採取し、80℃ に昇温した。ここにエチレンジアミン 0.2% ジオキサン溶液 (106.8 g、7.11 mol) を 1 hr かけて徐々に添加しながら反応させた。1 hr 熟成した後、蒸留水 94.3 g を添加してよく攪拌、冷却することにより、スター型末端クロルヒドリン変成 EG 出発 PEG デンドリマー架橋体 15 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0103】

実施例 3-4 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 1-2 合成品の代りに実施例 3-3 合成品 (448.0 g)、および蒸留水 (451.2 g) を使用する以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成ソルビトール出発 PEG デンドリマー 10 質量% 水溶液 (800.0 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.12$ (mmol / g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol / g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.84$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600}/10 = 147$ 秒であった。

【0104】

(実施例 4)

スター型末端ポリエチレンイミン変成トリエチレンテトラミン出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 4-1 スター型トリエチレンテトラミン出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 4-1-1 付加反応 1 段目

EG の代りにトリエチレンテトラミン (1 分子あたりの水酸基数 6、125.0 g、0.855 mol)、触媒として水酸化カリウム (22.2 g)、およびエチレンオキシド (752.8 g、17.09 mol) を使用し、実施例 1-1-1 と同様に実施した。理論値として分子量が約 1000、6 分岐のスター型トリエチレンテトラミン出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0105】

実施例 4-1-2 付加反応 2 段目

実施例 4-1-1 合成品 (128.5 g、0.125 mol)、およびエチレンオキシド (771.5 g、17.51 mol) を使用し実施例 1-1-2 と同様に実施した。理論値として分子量が約 7000、6 分岐のスター型トリエチレンテトラミン出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (900 g) を得た。

【0106】

実施例 4-1-3 付加反応 3 段目

実施例 4-1-2 合成品 (129.5 g、18.0 mmol)、およびエチレンオキシド (770.5 g、17.49 mol) を使用し、実施例 1-1-3 と同様に実施した。理論値として分子量が約 50000、6 分岐のスター型トリエチレンテトラミン出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (900 g) を得た。静的光散乱法により、 $M = 4.05 \times 10^4$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 282 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M / \langle S^2 \rangle^{1/2} = 144$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 7.6 \text{ (mg KOH/g)}$ であった。よって、 $M' = 1 / (7.6 \times 10^{-3} / 56.1) \times 6 = 4.43 \times 10^4$ であった。これより、 $M / M' = 0.91$ であった。また、GPC 法により、 $M'' = 3.60 \times 10^4$ であった。これより、 $M'' / M' = 0.81$ であった。

【0107】

実施例 4-2 末端クロルヒドリン変成

実施例 1-1-5 合成品の代りに実施例 3-1-3 合成品 (158.2 g、理論値として水酸基 19.0 mmol 相当)、ジオキサン (622.6 g)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.6 g)、エピクロルヒドリン 10% ジオキサン溶液 (17.6 g、エピクロルヒドリン 19.0 mol) を使用し、実施例 1-2 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成トリエチレンテトラミン出発 PEG デンドリマー 20 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0108】

実施例 4-3 末端ポリエチレンイミン変成体架橋

実施例 3-2 合成品の代りに実施例 4-2 合成品 (598.9 g、理論値としてクロル基 14.2 mmol 相当)、エチレンジアミン 0.2 質量% 水溶液 (106.8 g、エチレンジアミン 7.11 mmol)、蒸留水 (94.3 g) を使用し、実施例 3-3 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成トリエチレンテトラミン出発 PEG デンドリマー架橋体 15 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0109】

実施例 4-4 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 3-3 合成品の代りに実施例 4-3 合成品 (448.0 g) を使用する

以外は実施例 3-4 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成トリエチレンテトラミン出発 PEG デンドリマー 10 質量% 水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.10$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n/AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 150$ 秒であった。

【0110】

(実施例 5)

スター型末端ポリエチレンイミン変成エトキシレート化ポリエチレンイミン出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 5-1 スター型エトキシレート化ポリエチレンイミン出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 5-1-1 付加反応 1 段目

EG の代りにエトキシレート化ポリエチレンイミン (日本触媒製エポミン KX-PAO-718 (1 分子あたりのアミノ基数 42)、127.8 g、17.5 mmol)、触媒として水酸化カリウム (3.5 g)、およびエチレンオキシド (768.7 g、17.5 mol) を使用し、実施例 1-1-1 と同様に実施した。理論値として分子量が約 50000、42 分岐のスター型エトキシレート化ポリエチレンイミン出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0111】

実施例 5-1-2 付加反応 2 段目

実施例 5-1-1 合成品 (115.6 g、2.25 mmol)、およびエチレンオキシド (784.4 g、17.8 mol) を使用し、実施例 1-1-2 と同様に実施した。理論値として分子量が約 40 万、42 分岐のスター型エトキシレート化ポリエチレンイミン出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (900 g) を得た。静的光散乱法により、 $M = 3.48 \times 10^5$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 25 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M/\langle S^2 \rangle^{1/2} = 1.4 \times 10^4$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 5.9$ (mg KOH/g) であった。よって、 $M' = 1/(509 \times 10^{-3}/56.1) \times 42 = 3.99 \times 10^5$ であった。これより、 M/M'

$\eta' = 0.87$ であった。また、GPC法により、 $M'' = 1.22 \times 10^5$ であった。これより、 $M''/M' = 0.31$ であった。

【0112】

実施例 5-2 末端クロルヒドリン変成

実施例 1-1-3 合成品の代りに実施例 5-1-3 合成品 (158.5 g、理論値として水酸基 16.7 mmol 相当)、ジオキサン (624.5 g)、 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.6 g)、エピクロルヒドリン 10% ジオキサン溶液 (15.4 g、エピクロルヒドリン 16.6 mmol) を使用し、実施例 1-2 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成エトキシレート化ポリエチレンイミン出発 PEG デンドリマー 20 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0113】

実施例 5-3 末端ポリエチレンイミン変成体架橋

実施例 3-2 合成品の代りに実施例 5-2 合成品 (599.8 g、理論値としてクロル基 12.5 mmol 相当)、エチレンジアミン 0.1 質量% 水溶液 (23.4 g、エチレンジアミン 1.56 mmol)、蒸留水 (176.8 g) を使用し、実施例 3-3 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成エトキシレート化ポリエチレンイミン出発 PEG デンドリマー架橋体 15 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0114】

実施例 5-4 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 3-3 合成品の代りに実施例 5-3 合成品 (168.0 g) を使用する以外は実施例 3-4 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成エトキシレート化ポリエチレンイミン出発 PEG デンドリマー 10 質量% 水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.07$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n/AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 142$ 秒であった。

【0115】

(実施例 6)

スター型末端ポリエチレンイミン変成EG出発PEGデンドリマーの合成

実施例6-1 スター型EG出発PEGデンドリマーの合成

実施例6-1-1 縮合反応1段目

200mlスケールのフラスコにEG (28.1g、0.453mol)、および水素化ナトリウム (21.7g、0.906mol) を採取し、80℃に昇温して反応させることにより、EGの両末端水酸基をアルコキシド化した。続いて、3-クロロ-1,2-プロパンジオール (100.1g、0.906mol) を添加して縮合反応させることにより、1分子内に4つの水酸基を持つ化合物 (150g) を調製した。

【0116】

実施例6-1-2 付加反応1段目

1Lスケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例6-1-1合成品 (114.3g、0.544mol)、および触媒として水酸化カリウム (3.8g) を仕込み、120℃まで昇温した。系内の圧力を67hPaまで減圧して1hr攪拌することにより、初期仕込液を脱水した。続いて、オートクレーブ中に高圧N₂を張込み系内の初期圧力を49kPaとした。その後、1.2MPaのN₂背圧をかけてエチレンオキシド (781.9g、17.8mol) を5hrかけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら120±5℃で反応させた。1hr熟成した後、冷却し、理論値として分子量が約1600、4分岐のスター型EG出発PEGデンドリマー (900g) を得た。

【0117】

実施例6-1-3 縮合/付加反応2段目

続いて、1Lスケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例6-1-2合成品 (293.0g、0.178mol)、および水素化ナトリウム (17.1g、0.711mol) を採取し、80℃に昇温して反応させることにより、EGの両末端水酸基をアルコキシド化した。続いて、3-クロロ-1,2-プロパンジオール (78.6g、0.711mol) を添加して縮合反応させることにより、1分子内に8つの水酸基を持つスター型EG出発PEGデンドリマーを調製した。120℃まで昇温し、オートクレーブ中に高圧N₂を張込み系内の初期圧

力を 49 kPa とした。その後、1.2 MPa の N_2 背圧をかけてエチレンオキシド (511.3 g、11.6 mol) を 5 hr かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら $120 \pm 5^\circ C$ で反応させた。1 hr 熟成後に冷却し、理論値として分子量が約 5000、8 分岐のスター型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0118】

実施例 6-1-4 縮合／付加反応 3 段目

実施例 6-1-3 合成品 (372.4 g、77.3 mmol)、水素化ナトリウム (14.8 g、0.618 mol)、3-クロロ-1,2-プロパンジオール (68.3 g、0.618 mol)、およびエチレンオキシド (444.4 g、10.1 mol) を使用し、実施例 6-1-3 と同様に実施した。理論値として分子量が約 11000、約 16 分岐のスター型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0119】

実施例 6-1-5 縮合／付加反応 4 段目

続いて、1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例 6-1-4 合成品 (402.9 g、36.1 mmol)、および水素化ナトリウム (13.9 g、57.7 mmol) を採取し、 $80^\circ C$ に昇温して反応させることにより、末端水酸基をアルコキシド化した。続いて、3-クロロ-1,2-プロパンジオール (63.8 g、0.577 mol) を添加して縮合反応させることにより、1 分子内に 32 の水酸基を持つスター型 EG 出発 PEG デンドリマーを調製した。 $120^\circ C$ まで昇温し、オートクレーブ中に高圧 N_2 を張込み系内の初期圧力を 49 kPa とした。その後、1.2 MPa の N_2 背圧をかけてエチレンオキシド (415.1 g、9.42 mol) を 5 hr かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら $120 \pm 5^\circ C$ で反応させた。1 hr 熟成した後に冷却し、理論値として分子量が約 24000、32 分岐のスター型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0120】

実施例 6-1-6 縮合／付加反応 5 段目

実施例 6-1-5 合成品 (419.6 g、17.6 mmol)、水素化ナトリウム (13.5 g、0.563 mol)、3-クロロ-1, 2-プロパンジオール (62.2 g、0.563 mol)、およびエチレンオキシド (404.7 g、9.19 mol) を使用し、実施例 6-1-3 と同様に実施した。理論値として分子量が約 50000、64 分岐のスター型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0121】

実施例 6-1-7 縮合／付加反応 6 段目

実施例 6-1-6 合成品 (426.6 g、8.53 mmol)、水素化ナトリウム (13.3 g、0.555 mol)、3-クロロ-1, 2-プロパンジオール (61.3 g、0.555 mol)、およびエチレンオキシド (398.8 g、9.05 mol) を使用し、実施例 6-1-3 と同様に実施した。理論値として分子量が約 100000、128 分岐のスター型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。

【0122】

実施例 6-1-8 付加反応 7 段目

1 L スケールの攪拌器付きオートクレーブ内に実施例 6-1-7 合成品 (90.0 g、0.900 mmol) を仕込み、120℃まで昇温した。系内の圧力を 67 hPa まで減圧して 1 hr 攪拌することにより、初期仕込液を脱水した。続いてオートクレーブ中に高圧 N₂ を張込み系内の初期圧力を 49 kPa とした。その後、1.2 MPa の N₂ 背圧をかけてエチレンオキシド (812.7 g、18.5 mol) を 5 hr かけて徐々に添加し、反応熱を除熱しながら 120±5℃で反応させた。1 hr 熟成した後に冷却し、理論値として分子量が約 100000、128 分岐のスター型 EG 出発 PEG デンドリマー (900 g) を得た。静的光散乱法により、 $M = 9.22 \times 10^5$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 350 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M / \langle S^2 \rangle^{1/2} = 2.6 \times 10^3$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 9.2 \text{ (mg KOH/g)}$ であった。よって、 $M' = 1 / (9.2 \times 10^{-3} / 56.1) \times 42 = 9.76 \times 10^5$ であった。これより、 $M / M' = 0.94$ であった。また、GPC 法により、 $M'' = 3.59 \times 10^5$ であった。これよ

り、 $M''/M' = 0.37$ であった。

【0123】

実施例 6-2 スター型 EG 出発末端クロルヒドリン変成 PEG デンドリマーの合成

実施例 1-1-5 合成品の代りに実施例 6-1-8 合成品 (158.1.0 g、理論値として水酸基 20.2 mmol 相当)、ジオキサン (621.5 g)、エピクロルヒドリン 10 質量% / ジオキサン溶液 (18.7 g、エピクロルヒドリン 20.2 mmol) を使用した以外は実施例 1-2 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー 20 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0124】

実施例 6-3 スターバースト型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 1-2 合成品の代りに実施例 6-2 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 25.2 mmol 相当) を使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー 10 質量% 水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.12$ (mmol / g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol / g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.84$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 135$ 秒であった。

【0125】

(実施例 7)

スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマーの合成

実施例 7-1 スターバースト型 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマーの合成

実施例 7-1-1 付加反応 1 段階目

エチレンオキシド (704.3 g、16.0 mol) の代りにプロピレンオキシド (704.3 g、12.1 mol) を使用した以外は実施例 1-1-1 と同

様に実施した。理論値として分子量が約 7 0 0、3 分岐のスターバースト型 E G 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (9 0 0 g) を得た。

【0 1 2 6】

実施例 7 - 1 - 2 付加反応 2 段目

実施例 1 - 1 - 1 合成品の代りに実施例 7 - 1 - 1 合成品 (1 2 2. 0 g、0. 1 7 6 m o l)、エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド (6 8 6. 8 g、1 1. 8 m o l) を使用し、実施例 1 - 1 - 2 と同様に、理論値として分子量が約 5 0 0 0、1 0 分岐のスター型 E G 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (9 0 0 g) を得た。

【0 1 2 7】

実施例 7 - 1 - 3 付加反応 3 段目

実施例 1 - 1 - 2 合成品の代りに実施例 7 - 1 - 2 合成品 (1 2 5. 4 g、2 4. 5 m m o l)、エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド (6 8 3. 8 g、1 1. 8 m m o l) を使用し、実施例 1 - 1 - 2 と同様に実施した。理論値として分子量が約 3 7 0 0 0、6 0 分岐のスター型 E G 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (9 0 0 g) を得た。

【0 1 2 8】

実施例 7 - 1 - 4 付加反応 4 段目

実施例 1 - 1 - 3 合成品の代りに実施例 7 - 1 - 3 合成品 (3 2 9. 2 g、8. 9 6 m m o l)、エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド (5 0 0. 2 g、8. 6 1 m o l) を使用し、実施例 1 - 1 - 4 と同様に実施した。理論値として分子量が約 1 0 0 0 0 0、1 6 0 分岐のスター型 E G 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (9 0 0 g) を得た。

【0 1 2 9】

実施例 7 - 1 - 5 付加反応 5 段目

実施例 7 - 1 - 4 合成品 (9 0. 4 g、0. 9 0 4 m m o l)、およびエチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド (8 0 9. 6 g、1 3. 9 m o l) を使用し、実施例 1 - 1 - 5 と同様に実施した。理論値として分子量が約 1 0 0 0 0 0 0、1 6 0 分岐のスター型 E G 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー (

900 g) を得た。静的光散乱法により、 $M = 9.12 \times 10^5$ 、 $\langle S^2 \rangle^{1/2} = 360 \text{ \AA}$ であった。よって、 $M / \langle S^2 \rangle^{1/2} = 2.5 \times 10^3$ であった。水酸基価測定法により、 $HV = 9.2 \text{ (mg KOH/g)}$ であった。よって、 $M' = 1 / (9.2 \times 10^{-3} / 56.1) \times 42 = 9.76 \times 10^5$ であった。これより、 $M / M' = 0.93$ であった。また、GPC法により、 $M'' = 3.30 \times 10^5$ であった。これより、 $M'' / M' = 0.34$ であった。

【0130】

実施例 7-2 末端クロルヒドリン変成

実施例 1-1-5 合成品の代りに実施例 7-1-5 合成品 (157.7 g、理論値として水酸基 25.2 mmol 相当) を使用した以外は実施例 1-2 と同様に実施した。スター型末端クロルヒドリン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー 20 質量%水溶液 (800 g) を得た。

【0131】

実施例 7-3 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 1-2 合成品の代りに実施例 7-2 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 10.6 mmol 相当) を使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発ポリプロピレングリコールデンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.06 \text{ (mmol/g-solid)}$ 、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72 \text{ (mmol/g-solid)}$ であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 122 \text{ 秒}$ であった。

【0132】

(実施例 8)

スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 8-1 スター型 EG 出発 PEG デンドリマーの末端アシル変成

1 L スケールのセパラブルフラスコに実施例 1-1 合成品 (157.1 g、理論値として水酸基 25.1 mmol 相当) を採取し、溶媒としてジオキサン (614.2 g) を加えて 80℃ に昇温し、均一溶液となるまで攪拌した。系内を N_2 で置換した後に N_2 シールを施し、10 質量% アリルグリシジルエーテル/ジオ

キサン溶液 (28.7 g、アリルグリシジルエーテル 25.1 mmol) を 0.5 hr かけて徐々に添加して反応させた。そのまま 3 hr 熟成し、反応終了とした。この反応液を攪拌式エバポレーターに移して 80℃まで昇温し、留出状況を見ながら系内の圧力を 27 hPa 以下まで徐々に減圧することにより、反応液中のジオキサンを除去した。1.5 hr 後、反応液中のジオキサン濃度は約 10 質量%まで削減した。この濃縮液 (140 g) を蒸留水 (500 g) で希釈することにより、スター型末端アリル変成 EG 出発 PEG デンドリマー 20 質量%水溶液 (800 g) を得た。

【0133】

実施例 8-2 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 1-2 合成品の代りに実施例 8-1 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 10.6 mmol 相当) を使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.09$ (mmol / g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol / g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 124$ 秒であった。

【0134】

(実施例 9)

スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 9-1 スター型 EG 出発 PEG デンドリマーの末端クロル変成

実施例 1-1 合成品 (157.3 g、理論値として 25.2 mmol 相当)、ジオキサン (616.1 g)、アリルグリシジルエーテル 10 質量%ジオキサン溶液の代りにイソシアン酸 2-クロルエチル 10 質量%ジオキサン溶液 (26.6 g、25.2 mmol) を使用し、実施例 8-1 と同様に実施した。スター型末端クロル変成 EG 出発 PEG デンドリマー 20 質量%水溶液 (800 g) を得た。

【0135】

実施例 9-2 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 8-1 合成品の代りに実施例 9-1 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 10.6 mmol 相当) を使用した以外は実施例 8-2 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.11$ (mmol / g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol / g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.84$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600}/10 = 128$ 秒であった。

【0136】

(実施例 10)

スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 10-1 スター型 EG 出発 PEG デンドリマーの末端アルコキシ／ア
リル変成

1 L スケールのセパラブルフラスコに実施例 1-1 合成品 (158.1 g、理論値として水酸基 25.3 mmol 相当) を採取し、溶媒としてジオキサン (622.6 g) を加えて 80℃ に昇温し、均一溶液となるまで攪拌した。水素化ナトリウム (95% 品、0.6 g、25.3 mmol) を添加して反応させ、末端水酸基をアルコキシド化した。その後、塩化アリル 10 質量% ジオキサン溶液 (19.4 g、塩化アリル 25.3 mmol) を 0.5 hr かけて徐々に添加して反応させた。そのまま 3 hr 熟成し、反応終了とした。この反応液を攪拌式エバポレーターに移して 80℃ まで昇温し、留出状況を見ながら系内の圧力を 27 hPa 以下まで徐々に減圧することにより、反応液中のジオキサンを除去した。1.5 hr 後、反応液中のジオキサン濃度は約 10 質量% まで削減した。この濃縮液 (140 g) を蒸留水 (500 g) で希釈することにより、スター型末端アリル変成 EG 出発 PEG デンドリマー 20 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0137】

実施例 10-3 末端ポリエチレンイミン変成

実施例 1-2 合成品の代りに実施例 10-1 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 10.6 mmol 相当) を使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ポリエチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10

質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.12$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 130$ 秒であった。

【0138】

(実施例 11)

スター型末端エチレンイミングラフト変成EG出発PEGデンドリマーの合成

実施例 11-1 スター型EG出発PEGデンドリマーの末端カルボキシ変成
1 Lスケールのセパラブルフラスコに実施例 1-1 合成品 (157.4 g、理論値として水酸基 25.2 mmol 相当) を採取し、溶媒としてジオキサン (616.9 g) を加えて 80℃ に昇温し、均一溶液となるまで攪拌した。無水酢酸 10 質量%ジオキサン溶液 (25.7 g、無水酢酸 25.2 mmol) を 0.5 hr かけて徐々に添加して反応させた。そのまま 3 hr 熟成し、反応終了とした。この反応液を攪拌式エバポレーターに移して 80℃ まで昇温し、留出状況を見ながら系内の圧力を 27 hPa 以下まで徐々に減圧することにより、反応液中のジオキサンを除去した。1.5 hr 後、反応液中のジオキサン濃度は約 10 質量%まで削減した。この濃縮液 (140 g) を蒸留水 (500 g) で希釈することにより、スター型末端カルボキシ変成EG出発PEGデンドリマー 20 質量%水溶液 (800 g) を得た。

【0139】

実施例 11-2 末端エチレンイミングラフト変成

1 Lスケールのセパラブルフラスコに実施例 11-1 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 10.6 mmol 相当)、および蒸留水 (336.0 g) を採取し、攪拌により均一水溶液とした。このまま 80℃ まで昇温後、エチレンイミン 10 質量%水溶液 (128.0 g) を 2 hr かけて徐々に添加しながら反応させた。1 hr 熟成した後に冷却することにより、スター型末端エチレンイミングラフト変成EG出発PEGデンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。

【0140】

非水滴定法により $AV_n = 3.10$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 126$ 秒であった。

【0141】

(実施例 12)

スター型末端エチレンイミングラフト変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 12-1 スター型 EG 出発 PEG デンドリマーの末端アルコキシ／カルボキシ変成

実施例 1-1 合成品 (157.6 g、理論値として水酸基 25.2 mmol 相当)、ジオキサン (618.6 g)、塩化アリル 10 質量% ジオキサン溶液の代わりにクロル酢酸 10 質量% ジオキサン溶液 (23.8 g) を使用した以外は実施例 10-1 と同様に実施した。スター型末端クロル変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量% 水溶液 (800 g) を得た。

【0142】

実施例 12-2 末端エチレンイミングラフト変成

実施例 11-1 合成品の代わりに実施例 12-1 合成品 (336.0 g、理論値としてクロル基 10.6 mmol 相当) を使用した以外は実施例 11-3 と同様に実施した。スター型末端エチレンイミン変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量% 水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.07$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 128$ 秒であった。

【0143】

(実施例 13)

スター型末端アンモニア／エチレンイミングラフト変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

実施例 13-1 スター型 EG 出発 PEG デンドリマーの末端アンモニア変成
内径 3 cm、長さ 200 cm のステンレス製反応管に、あらかじめ還元された

ペレット状のニッケル／銅／クロム混合触媒（ニッケル：銅：クロムモル比＝75：23：2）を充填した。この反応管を240℃に加熱しておき、14.7 MPaの高圧下で、水素、アンモニア、そして実施例1-1合成品の20%水溶液（336.0 g、理論値として水酸基10.7 mmol相当）を同時に連続フィードして反応させることにより、分子鎖末端をアンモニア変性させた。各々のフィード流量は、水素は18 L/hr、NH₃は2 g/min、実施例13-2合成品の20%水溶液は30 g/minであった。得られた水溶液中に溶存しているアンモニアを除去するため、この反応液を攪拌式エバポレーターに移して150℃まで昇温した。昇温後、留出状況を見ながら系内の圧力を27 hPa以下まで徐々に減圧してそのまま1.5 h保持することにより、反応液中のアンモニア水を除去した。得られた濃縮液の樹脂分濃度は98.2%であった。この濃縮液を改めて蒸留水で希釈することにより、スター型末端アンモニア変成EG出発PEGデンドリマー20質量%水溶液（640 g）を得た。

【0144】

実施例13-2 エチレンイミングラフト変成

実施例11-1合成品の代りに実施例13-1合成品（336.0 g、理論値としてアミノ基10.7 mmol相当）を使用した以外は実施例11-2と同様に実施した。スター型末端エチレンイミン変成EG出発PEGデンドリマー10質量%水溶液（800 g）を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.40$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 4.12$ (mmol/g-solid)であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.83$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 132$ 秒であった。

【0145】

（実施例14）

スター型末端アンモニア／エチレンイミングラフト変成EG出発PEGデンドリマーの合成

1 Lスケールのセパラブルフラスコに蒸留水（341.4 g）、アンモニア25質量%水溶液（3.6 g、10.6 mmol）を採取し、攪拌により均一水溶液とした。このまま室温で実施例1-2合成品（336.0 g、理論値としてク

ロル基 10.6 mmol 相当、) を 2 hr かけて徐々に添加しながら反応させ、1 hr 熟成した。この反応液を 80℃まで昇温し、エチレンジイミン 10 質量%水溶液 (119.0 g) を 2 hr かけて徐々に添加しながら反応させた。1 hr 熟成した後、冷却することにより、スター型末端アンモニア/エチレンジイミングラフト変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.37$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 4.12$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.82$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 135$ 秒であった。

【0146】

(実施例 15)

スター型末端ペンタエチレンヘキサミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成
ポリエチレンジイミンの代りにペンタエチレンヘキサミンを使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ペンタエチレンヘキサミン変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.88$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 4.14$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.94$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 152$ 秒であった。

【0147】

(実施例 16)

スター型末端ポリビニルアミン変成 EG 出発 PEG デンドリマーの合成

ポリエチレンジイミンの代りにポリビニルアミンを使用した以外は実施例 1-3 と同様に実施した。スター型末端ポリビニルアミン変成 EG 出発 PEG デンドリマー 10 質量%水溶液 (800 g) を得た。非水滴定法により $AV_n = 3.58$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 3.72$ (mmol/g-solid) であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.96$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 150$ 秒であった。

【0148】

(実施例 17)

スター型末端ポリアリルアミン変成EG出発PEGデンドリマーの合成

実施例17-1 スター型EG出発PEGデンドリマーの合成

ポリエチレンイミンの代りにポリビニルアミンを使用した以外は実施例1-3と同様に実施した。スター型末端ポリアリルアミン変成EG出発PEGデンドリマー10質量%水溶液(800g)を得た。非水滴定法により $AV_n = 2.66$ (mmol/g-solid)、コロイド滴定法により $AV_c = 2.81$ (mmol/g-solid)であった。よって、 $AV_n / AV_c = 0.95$ であった。また、濾水性試験の結果、 $DT_{600/10} = 148$ 秒であった。

【0149】

(比較例1)

濾水性試験の比較例として、ポリミンSK (BASF製、ポリアミドポリアミン) についても濾水性試験を行った結果、 $DT_{600/10} = 157$ 秒であった。

【0150】

【発明の効果】

本発明により、コア/シェル型構造からなる新規なポリアミンデンドリマー化合物が得られる。この化合物は、アニオン成分凝集剤として関連する産業分野で有利に使用し得る。例えば、本発明の化合物は製紙工程における濾水性向上剤、あるいは歩留まり性向上剤として、使用量が比較的少量でも優れた凝集性能を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、スター型デンドリマーの断面構造を示す模式図である。

【図2】は、スターバースト型デンドリマーの断面構造を示す模式図である。

。

【図3】は、その他のスター型デンドリマーの断面構造を示す模式図である。

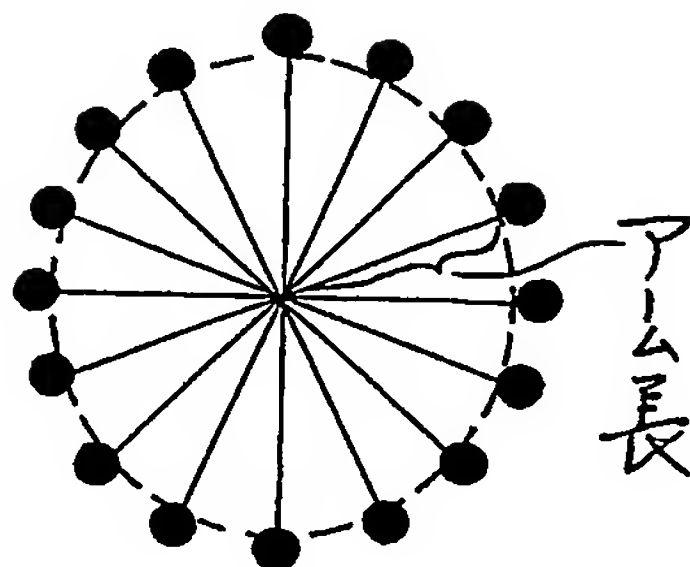
。

【図4】は、別のスター型デンドリマーの断面構造を示す模式図である。

【書類名】

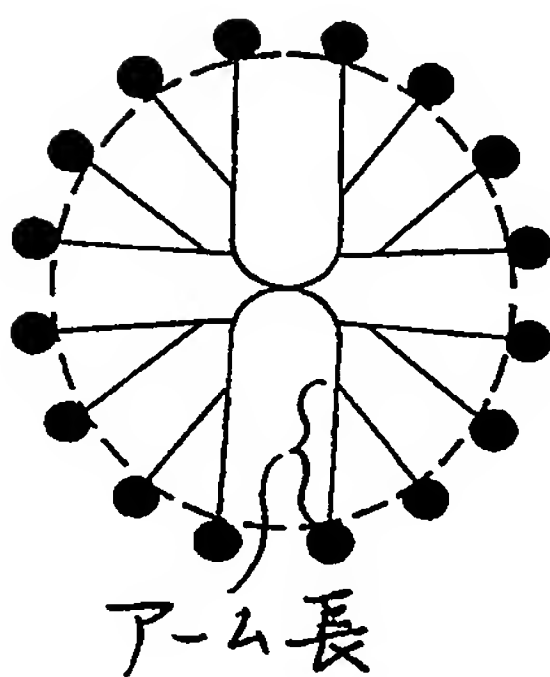
図面

【図 1】

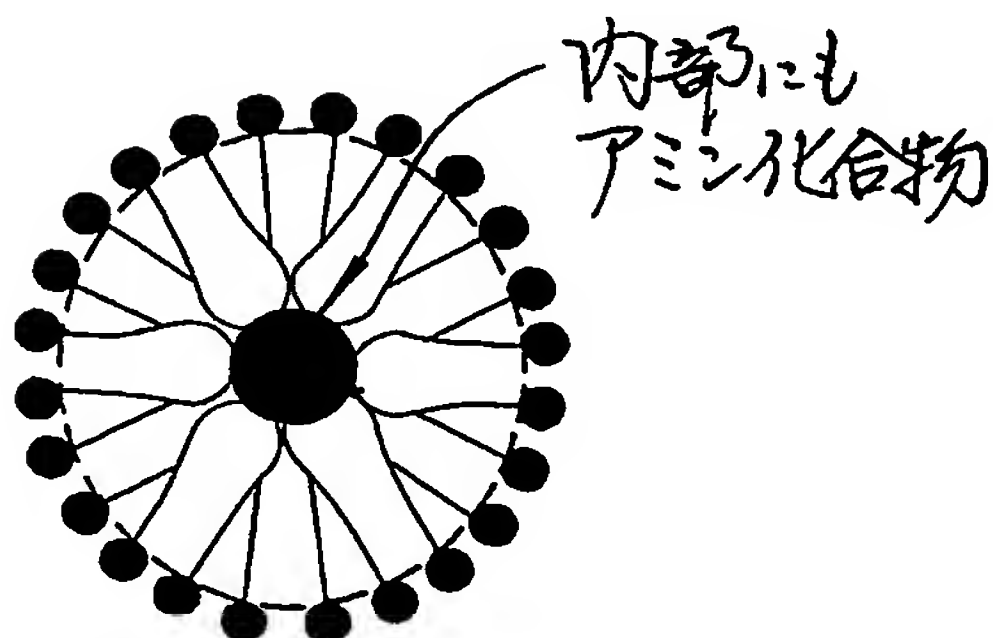


—: アミンを主成分としない領域
●: アミンを主成分とする領域

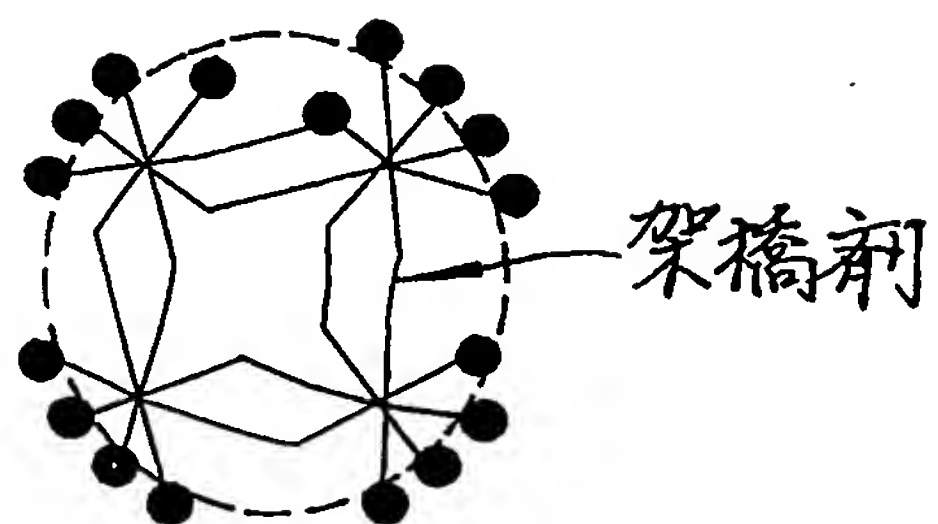
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 コア／シェル型 dendrimer 構造からなる新規なポリアミン化合物およびその製法を提供する。

【解決手段】 dendrimer 化合物をコア領域とし、1種類以上の該アミン化合物（D）を反応させることによりシェル領域を形成したことを特徴とする、コア／シェル型ポリアミン dendrimer 化合物およびその製法。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 9 0 2 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名

株式会社日本触媒